

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04333851
PUBLICATION DATE : 20-11-92

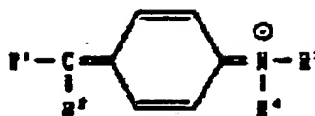
APPLICATION DATE : 10-05-91
APPLICATION NUMBER : 03105659

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : URABE YOSHIHIKO;

INT.CL. : G03F 7/40 G03F 7/00

TITLE : DYEING METHOD AND DYEING
LIQUID FOR DAMPENING
WATERLESS PLANOGRAPHIC
PRINTING PLATE



ABSTRACT : PURPOSE: To lessen the penetration of a dye into non-image parts even after lapse of several days by dyeing image parts by using the dyeing liquid contg; the specific triaryl methane acidic dye after or during developing at the time of making the dampening waterless planographic printing plate successively laminated with a photosensitive layer and a silicone rubber layer on a base.

CONSTITUTION: The triaryl methane dye is expressed by formula I. In the formula I, one piece of-SO₂ group or its alkaline metal base is provided as a substituent in the molecule; R¹, R² denote a substd. or unsubstd. aryl group; R³, R⁴ denote a substituent, such as substd. or unsubstd. alkyl group. The dye in the dyeing liquid is used usually at the concn. ranging from 0.01wt.% to 5wt.% and is more preferably used at the concn. ranging from 0.05wt.% to 2wt.%. An acid is added to the dyeing liquid in order to make the liquid acidic during dyeing.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-333851

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/40	5 2 1	7121-2H		
7/00	5 0 4	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平3-105659

(22) 出願日 平成3年(1991)5月10日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 占部 良彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 湿し水不要平版印刷版の染色方法及び染色液

(57) 【要約】

【構成】 基板上に感光層およびシリコーンゴム層を順次積層した湿し水不要平版印刷版を製版する際に、現像後もしくは現像中に、次式(1)で示されるトリアリー*

*ルメタン系酸性染料を含有する染色液を使用して画線部を染色することを特徴とする湿し水不要平版印刷版の染色方法。

【化1】



(分子中に少なくとも1箇の-SO₃⁻基またはそのアルカリ金属塩基を置換基として有し、R¹、R²は置換もしくは非置換のアリール基、R³、R⁴は置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、または次式(2)で示される1箇の置換基を示す。)

【効果】 現像後もしくは現像中に画線部を染色した際、数日間の経時によっても非画線部への染料のしみ込

みが少なく検版性にすぐれている。

1

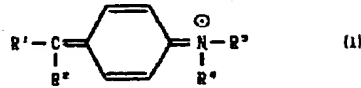
2

【特許請求の範囲】

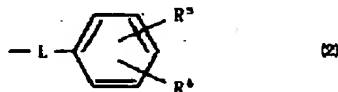
【請求項1】 基板上に感光層およびシリコンゴム層を順次積層した湿し水不要平版印刷版を製版する際に、現像後もしくは現像中に、次式(1)で示されるトリア*

*リールメタン系酸性染料を含有する染色液を使用して画線部を染色することを特徴とする湿し水不要平版印刷版の染色方法。

【化1】



(分子中に少なくとも1個の-SO₃⁻基またはそのアルカリ金属塩基を置換基として有し、R¹, R²は置換もしくは非置換のアリール基、R³, R⁴は置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、または次式(2)で示される1個の置換基を示す。)



(Lは置換もしくは非置換のアルキレン基またはフェニレン基を示し、R³, R⁴は水素原子、-SO₃⁻基、またはそのアルカリ金属塩基を示す。)

【請求項2】 請求項1記載の式(1)で示されるトリアリールメタン系酸性染料を含有することを特徴とする湿し水不要平版印刷版の染色液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、湿し水不要平版印刷版の染色方法に関し、特に経時によって検版性の劣化が著しく少ない湿し水不要平版印刷版（以下水なし平版という）を得る染色方法及びそれに用いる染色液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の、水なし平版の現像後の画線部の染色方法は、特公昭61-53716号公報に記載されているように、露出した画線部を染色し得る性質を有する水溶性の分散染料、酸性染料、塩基性染料の溶液を染み込ませたパッドで版面を擦る方法が知られている。このような処理を施すことによって現像の終点を確認することができ、シリコンゴム層のスクラッチ傷やピンホール状の欠点などの有無が一目瞭然となる。さらに、刷版画像面積取り計を使用することにより、印刷の際の適正なインクの供給量を調べることも可能になる。

【0003】 しかしながら、特公昭61-53716号、特開平2-282258号、特開平2-34857

号、特開平1-257847号、特開平1-214839号、特開平1-179047号、特開平1-172834号、特開昭61-248055号公報実施例等に具体的に記載された染色液を用いて実際に染色処理を行うと、処理直後は良好な検版性を示すものの、数日放置した後は非画線部に色が滲み、結果としてハーフトーン部の色濃度が処理直後より濃くなってしまいうという欠点があった。

【0004】

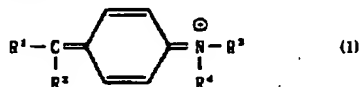
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、基板上に感光層およびシリコンゴム層を順次積層した湿し水不要平版印刷版を製版する際に、検版性を付与する目的で現像後もしくは現像中に、画線部を染色した際、数日間の経時によっても非画線部への染料の滲み込みが少ない、湿し水不要平版印刷版の染色方法及びそれに使用する染色液を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、基板上に感光層およびシリコンゴム層を順次積層した湿し水不要平版印刷版を製版する際に、現像後もしくは現像中に、次式(1)で示されるトリアリールメタン系酸性染料を含有する染色液を使用して画線部を染色することを特徴と

する湿し水不要平版印刷版の染色方法によって達成されることを見出し、本発明に到達した。 * [0006]

* [化2]



(分子中に少なくとも1個の-SO₃⁻基またはそのアルカリ金属塩基を置換基として有し、R¹, R²は置換もしくは非置換のアリール基、好ましくはベンジル基で置換されたアリール基、R³, R⁴は置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、または次式(2)で示される1個の置換基を示す。)



(Lは置換もしくは非置換のアルキレン基またはフェニレン基を示し、R⁵, R⁶は水素原子、-SO₃⁻基、またはそのアルカリ金属塩基を示す。)

[0007] 以下に本発明の内容を詳しく説明する。本発明の染色方法に於いて用いられる染料は、式(1)で示されるトリアリールメタン系酸性染料である。このような染料の具体例としては、Acid Violet 5B [保土ヶ谷化学工業・三井東圧化学・住友化学工業製] (C.I. Acid Violet 49)、Xilton Blue A [CIBA製]、Patent Blue AF [BASF製]、Xylene Blue AS [Sandoz製]、Acid Brilliant Blue AF [中外化成製] (C.I. Acid Blue 7)、Rakato Brilliant Blue PCR [洛東化学工業製] (C.I. Acid Blue 9)、Brilliant Acid Blue R [Geigy製]、Brilliant Milling Blue SBR [Aziende Colori Nazionali Affini製]、Supranol Blue B [Farbenfabriken Bayer製] (C.I. Acid Blue 15)、Orient Soluble Blue OBC [オリエント化学工業製] (C.I. Acid Blue 22)、Kayano 40 1 Cyanine 6B [日本化薬製]、Chuganol Blue 6B [中外化成製]、Solar Cyanine 6B conc. [住友化学工業製]、Sumitomo Brilliant Indocyanine 6B h/c [住友三國化学工業製]、Coomassie Brilliant Blue R [Impe

rial Chemical Industries製]、Supranol Cyanine 6B [Farbenfabriken Bayer製]、Xylene Brilliant Cyanine 6B [Sandoz製] (C.I. Acid Blue 83)、Coomassie Brilliant Blue G [Imperial Chemical Industries製]、Supranol Cyanine G [Farbenfabriken Bayer製] (C.I. Acid Blue 90)、Orient Soluble Blue OBB [オリエント化学工業製] (C.I. Acid Blue 93)、Acid Brilliant Blue 5 G [中外化成製]、Sumitomo Brilliant Blue 5G [住友三國化学工業製]、Brilliant Indo Blue 5G [Farbwerke Hoechst製] (C.I. Acid Blue 103)、Acid Brilliant Blue FFR [中外化成製] (C.I. Acid Blue 104)、Acid Green GBH [高岡化学工業製]、Daiwa Guinea Green B [大和染料製造製] (C.I. Acid Green 3)、Acid Brilliant Milling Green B [保土ヶ谷化学工業・三井東圧化学・住友化学工業製] (C.I. Acid Green 9)等が挙げられる。

[0008]

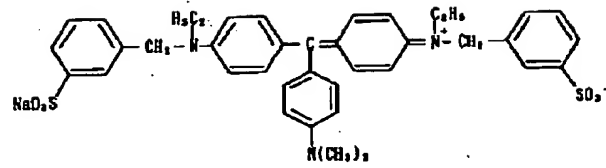
[化3]

(4)

特開平4-333851

5
(C.I. Acid Violet 49)

6



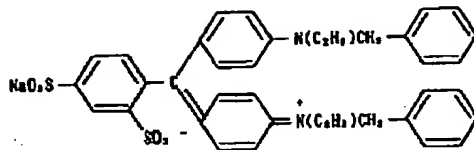
* (C.I. Acid Blue 9)

10

【0009】

【化4】

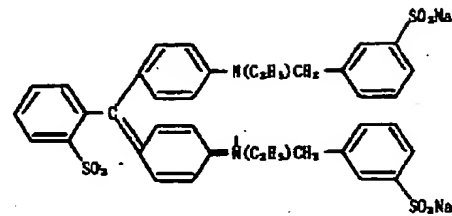
(C.I. Acid Blue 7)



【0010】

【化5】

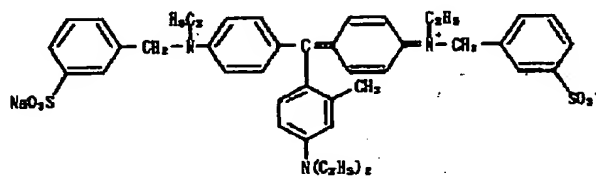
(C.I. Acid Blue 15)



【0011】

【化6】

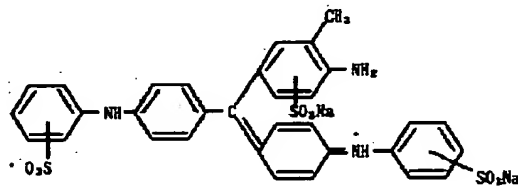
*



【0012】

(C.I. Acid Blue 22)

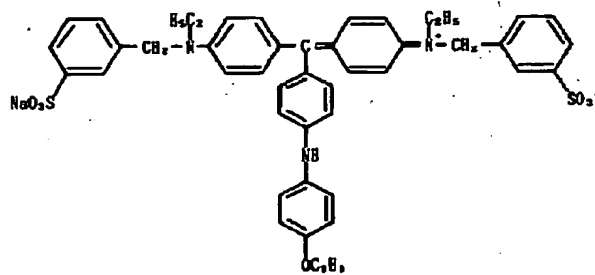
【化7】



【0013】

(C.I. Acid Blue 83)

【化8】



【0014】

【化9】

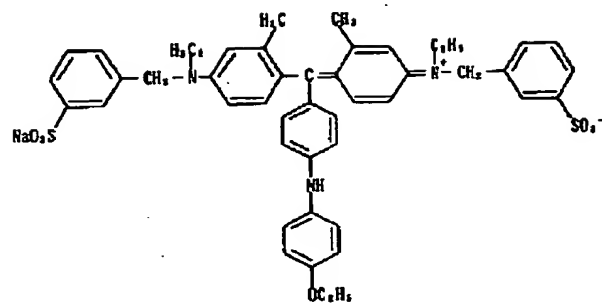
(5)

特開平4-333851

7

8

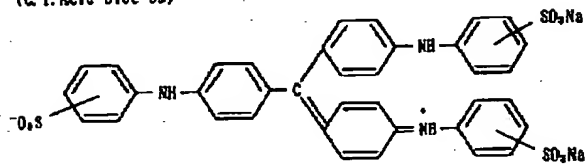
(C. I. Acid Blue 90)



【0015】

【化10】

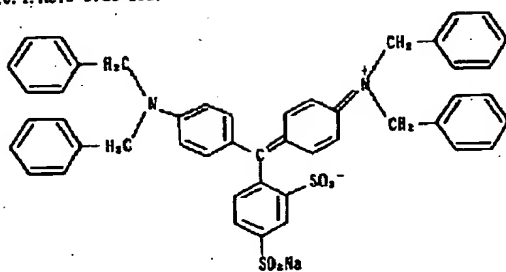
(C. I. Acid Blue 93)



【0016】

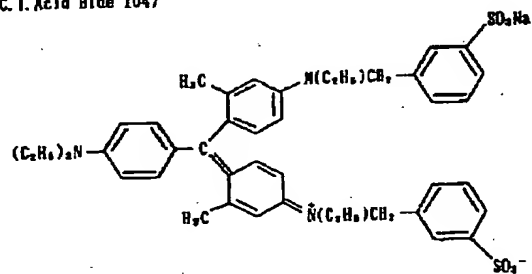
【化11】

(C. I. Acid Blue 103)



30

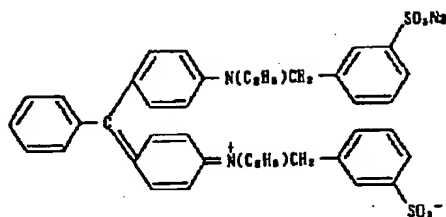
(C. I. Acid Blue 104)



【0018】

【化13】

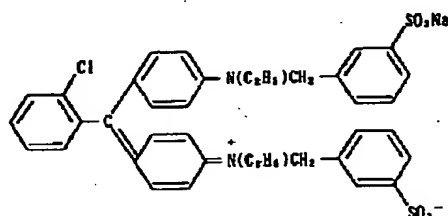
(C. I. Acid Green 3)



【0019】

【化14】

(C. I. Acid Green 9)



【0020】これらの染料は、単独で、或いは2種類以上の組み合わせで、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素、アミド等の溶媒化合物などの単独もしくは2種以上の混合溶媒の溶液として使用される。この染料溶液、すなわち染色液に於ける染料の濃度は、通常0.01重量%から5重量%の範囲内で使用されるが、好ましくは0.05重量%から2重量%の範囲内で使用される。

【0021】染色液の溶媒として具体的には、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、カルビトール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メチルエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0022】染色液中には、酸性染料による染色の際に一般的に行われるように、染色液を酸性にするために、酸を添加することが望ましい。添加する酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、しゅう酸、ぎ酸、サリチル酸、琥珀酸、アスコルビン酸、けい皮酸等が挙げられる。また、pHを微妙に調節する為にこれらの酸のナトリウム塩やカリウム塩などを併用することも可能である。

【0023】その他の添加剤としては、各種界面活性剤、キレート剤などや、着色度を補助するために塩基性染料、直接染料、分散染料等を添加することもできる。このようにして調整された染色液は、面線部を染めることのできる水なし平版であればどのような物に対しても

使用できる。しかしながら、経時による染色の滲みが極めて少ないという本発明の染色液の利点は、基板上に感光層およびシリコンゴム層を順次積層した水なし平版において極めて有用である。

【0024】このような水なし平版としては、特開昭48-94504号、特開昭50-50102号に具体的に開示される現像後の面線部に感光層が露出するタイプと、特公昭44-23042号、特公昭46-16044号、特開平2-34857号に具体的に開示される現像後の面線部に基板又はプライマー層が露出するタイプが知られている。もちろん本発明の染色液は、いずれのタイプに対しても有効に使用できる。

【0025】以下、本発明に使用される湿し水不要感光性平版印刷版について説明する。本発明の湿し水不要感光性平版印刷版は通常の印刷機にセット出来る程度のたわみ性と印刷時にかかる荷重とに耐えるものでなければならない。従って、代表的な基板としては、コート紙、アルミニウムのような金属板、ポリエチレンテレフタレートのようなプラスチックフィルム、ゴムあるいはそれ等を複合させたものを挙げることが出来る。これらの支持体のうちアルミニウム板が寸法安定性、強度、軽量、印刷機への取付易さの点で好ましい。アルミニウム板は通常の感光性平版印刷版(P S版)で行われる脱脂処理、表面の粗面化、陽極酸化処理、シリケート処理などの化成処理を施してもよい。又特開平2-208707号明細書に示されたアルミニウム材を使うことも好ましい。

【0026】これらの基板の表面にはハレーション防止及びその他の目的で更にプライマー層などをコーティングすることも可能である。プライマー層を形成する樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂等を使用することが出来る。また、感光性層と類似の組成物を光硬化したものを使用してもよい。プライマー層の厚さは被覆量にして1~50g/m²の範囲が適当である。

【0027】本発明で使用される感光層は一般的には露光によって現像液に対する溶解性に差が生じるか、又は上層のシリコンゴム層との界面で接着性に变化を生じるものであればいかなるものであっても使用することができる。画像形成は、ネガ型でもポジ型でもよい。このような感光層を構成する化合物又は組成物には、次のものが含まれる。

(A) 光重合型感光性樹脂

(i) オレフィン性不飽和二重結合基を有するモノマー又はオリゴマー、(ii) 必要に応じて使用される、フィルム形成能を有する高分子化合物及び(iii)光重合開始剤からなる光重合性組成物。

【0028】上記成分(i)~(iii)を含む感光性樹脂組成物の中で成分(i)と(ii)が結合した高分子化合

物、即ち、側鎖に光重合可能又は光架橋可能でかつオレフィン性の不飽和二重結合基を有するとともにフィルム形成能を有する高分子化合物を含む感光性樹脂組成物も本発明に用いるのに好適である。また、成分(1)と(ii)が結合した化合物に、更に成分(1)のモノマー又はオリゴマーを添加した感光性樹脂組成物は更に好適である。

【0029】この様な感光性組成物の具体例としては特公昭54-26923号、特開平1-214839号、特開平1-237663号及び特開平2-236550号、特開平2-66384号明細書に示されたものをあげることが出来る。

(B) 光二量化型感光性組成物

重合体の主鎖又は側鎖に桂皮酸及びそのエステル類、アミド類を含むもの、側鎖に置換マレイミド基、カルコン基を含む重合体、などからなる感光性組成物。この様な感光性組成物の具体例としては、特開昭49-7005号、特開平1-235955号、特開平1-235956号及び特開平1-237664号公報に示されたものをあげることができる。

(C) 光硬化性ジアゾ樹脂あるいはアジド樹脂と、必要ならば光増感剤と、若干の充填材添加物とからなる組成物。

光硬化性ジアゾ樹脂としては、パラジアゾジフェニルアミン、パラジアゾモノエチルアニリン、パラジアゾベンジルエチルアニリンなどのジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物の塩化亜鉛複塩を挙げることができる。

【0030】この感光性樹脂組成物は光重合性不飽和二重結合基を有する化合物を含有しない点で(A)で挙げた感光性樹脂組成物とは本質的に異なる。光硬化性アジド樹脂としては、ポリビニルアルコールのアジドフタル酸エステル、あるいはアジド安息香酸エステル、スチレン-無水マレイン酸共重合体と、芳香族アジド系アルコール、例えばβ-(4-アジドフェノール)エタノールのエステルなどが挙げられる。

(D) o-キノンジアジド化合物からなる組成物

特に好ましいo-キノンジアジド化合物はo-ナフトキノンジアジド化合物であり、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,772,972号、同第2,859,112号、同第2,907,665号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記されており、好適に使用することができる。これらの内でも、特に芳香族ヒドロキシ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸エステル、及び芳香族

アミン化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸アミドが好ましく、例えばベンゾキノノン-1, 2-ジアジドスルホン酸、ナフトキノノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とポリヒドロキシフェニルとのエステル(以下、エステルとは部分エステルも含める)、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とピロガロールアセトン樹脂とのエステル、ベンゾキノノン-1, 2-ジアジドスルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂又はノボラック型クレゾールホルムアルデヒド樹脂のエステル、ポリ(p-アミノスチレン)とナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のアミド、ポリp-ヒドロキシスチレンとナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル、ポリエチレングリコールとナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル、重合体アミンとナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のアミド、ポリメタクリル酸p-ヒドロキシアニリドとナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル、天然樹脂ロジンにアミン変性したものとナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のアミド、ビスフェノールAとプロピレンオキシドからのエポキシ樹脂とナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル、(メタ)アクリル酸とジヒドロキシフェニルのモノエステルのポリマーとナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル、アミノイソフタル酸ジアリルエステルとナフトキノンジアジドスルホン酸の縮合物を重合させたもの、ポリカルボナートのキノンジアジドスルホン酸エステル又はキノンジアジド類をイソシアネート等で架橋したもの、ビスフェノールAとナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸又はナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とフェノール、p-クレゾールなどのフェノール類、エチル、プロピル、ブチル、アミルアルコールなどのアルコール類とのエステル、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とアニリン、p-ヒドロキシアニリンなどのアミン類との酸アミドなどが挙げられる。

【0031】上述の如き感光性組成物は、更に必要に応じて米国特許第3,787,351号、同第4,487,823号、同第4,822,713号などに記載されているような界面活性剤を含有させた上、例えば2-メトキシエタノール、2-メ

トキシエチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、水などの適当な溶剤の単独又はこれらを適当に組合せた混合溶媒に溶解して、支持体上に塗設される。その被覆量は乾燥後の重量で約0.1~10g/m²の範囲が適当であり、好ましくは0.5~5g/m²である。

【0032】本発明に用いられる塗インキ層としては、主としてシリコーンゴム層が用いられるが、特開平2-32355号公報などに示されるように含弗素樹脂層を用いることもできる。本発明の好ましいシリコーンゴムとしては線状、あるいはある程度架橋したポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0033】該ポリオルガノシロキサンは、分子量が通常千ないし数十万のものであり、常温では液体ないしはワックスまたは餅状に適度に架橋されたものである。該ポリオルガノシロキサンは架橋の方法により縮合型と付加型に分けられる。縮合型は縮合反応によって架橋が行なわれるもので反応によって水、アルコール、有機酸などが放出される。特に有用な縮合型のシリコーンゴムとしては、両末端あるいは主鎖の1部に水酸基、アセトキシ基等を有する線状ポリオルガノシロキサンとシリコーン架橋剤の混合物か、水酸基にシリコーン架橋剤を反応させたものが挙げられ、いずれも縮合触媒を加えた方が架橋速度の点で有利である。

【0034】上記ポリオルガノシロキサンの主鎖は、下記の繰り返し単位を有する。



式中、R¹及びR²は各々置換基を有していても良いアルキル基、アリール基、アルケニル基またはその組み合わせであり、メチル基、フェニル基、ビニル基、トリフルオロプロピル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

- (1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基（より望ましくはビニル基）を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部
- (2) 1分子中に少なくとも≡SiH結合を2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~1000重量部
- (3) 付加触媒 0.00001~10重量部

からなる組成物を硬化架橋したものである。成分(1)のアルケニル基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、アルケニル基以外の有機基として好ましいものは、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基である。成分(1)は水酸基を微量有していてもよい。成分(2)は成分(1)と反応してシリコーンゴム層を形成するが、感光層に対する接着性の付与の役割も果たす。成分(2)の水素基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、水素以外の有機基としては成分(1)と同様のものから選ばれる。成分(1)と成分(2)の有機基はインキ反応性の向上の点で総じて基数の60%以上がメチル基であることが好ましい。成分(1)及び成分(2)の分子構造は直鎖

*【0035】上記シリコーン架橋剤としては、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{NR}^3$ R⁴、 $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}^3$ R⁴、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}^3$ R⁴、または $-\text{OH}$ （式中、R³とR⁴はアルキル基である）で表わされる官能基を持つ、いわゆる脱酢酸型、脱オキシム型、脱アルコール型、脱アミノ型、脱水型などの縮合型シリコーン架橋剤が挙げられる。このような架橋剤の例としては、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリス（アセトンオキシム）シラン、メチルトリ（N-メチル、N-アセチルアミノ）シラン、ビニルトリ（メチルエチルケトオキシム）シラン、メチルトリ（メチルエチルケトオキシム）シランまたはそのオリゴマーなどを挙げることができる。

【0036】これらの架橋剤は、いずれもポリオルガノシロキサン100重量部に対して0.5~30重量部の範囲とするのがよい。前記縮合触媒としては、有機のカルボン酸、チタン酸エステル、アセチルアセトン金属錯体、塩化白金酸、ナフテン酸等があげられる。付加型とは、本体中の不飽和基、例えばビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）に架橋剤中の水素基が付加して架橋するようなものを言う。付加型シリコーンゴム層は硬化時比較的温度の影響を受けにくく、その上高速で架橋させることが出来る、一定の物性のシリコーンゴム層を容易に得ることが出来るという利点がある。ここで用いる付加型シリコーンゴム層は多価ハイドロジェンオルガノポリシロキサンと、1分子中に2個以上の $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 結合を有するポリシロキサン化合物との反応によって得られるもので、望ましくは以下の成分：

状、環状、分枝状のいずれでもよく、どちらか少なくとも一方の分子量が1,000を超えることがゴム物性の面から好ましく、更に成分(1)の分子量が1,000を超えることが好ましい。

【0037】成分(1)としては、 α 、 ω -ジビニルポリジメチルシロキサン、両末端メチル基の（メチルビニルシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体などが例示され、成分(2)としては、両末端水素基のポリジメチルシロキサン、 α 、 ω -ジメチルポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端メチル基の（メチルハイドロジェンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、環状、ポリメチルハイドロジェンシロキサン等が例示され

る。

【0038】成分(3)の付加触媒は、公知のものの中から任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が望ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが例示される。これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ(メチルビニル)シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。

【0039】これらの組成物は、3成分を混合した時点において付加反応が起き、硬化が始まるが、硬化速度は反応温度が高くなるに従い急激に大きくなる特徴を有する。故に組成物のゴム化までのポットライフを長くし、かつ感光層上での硬化時間を短くする目的で、組成物の硬化条件は、支持体、感光層の特性が変わらない範囲の温度条件で、かつ完全に硬化するまで高温に保持しておくことが、感光層との接着力の安定性の面で好ましい。

【0040】これらの組成物の他に、アルケニルトリアルコキシシランなどの公知の接着付与剤を添加することや、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン(もしくはシロキサン)を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充てん剤を添加することも任意である。

【0041】本発明におけるシリコーンゴム層は印刷インキ反発層となるものであり、厚さが小さいとインキ反発性の低下、傷が入りやすいなどの問題があり厚さが大きい場合、現像性が悪くなるという点から、厚みとしては0.5 μ mから5 μ mが好適である。ここに説明した湿し水不要感光性平版印刷版においてシリコーンゴム層上に更に種々のシリコーンゴム層を塗工することも任意であり、また感光性樹脂層とシリコーンゴム層との間の接着力を上げる目的、もしくはシリコーンゴム組成物中の触媒の被毒を防止する目的で、感光性樹脂層とシリコーンゴム層との間に接着層を設けることも任意である。

【0042】更に、シリコーンゴム層の表面保護のために、シリコーンゴム層上に、透明なフィルム、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、セロファン等をラミネートしたり、ポリマーのコーティングを施してもよい。これらのフィルムは延伸して用いてもよい。更に、このフィルムには、画像露光時の焼付における真空密着性を改良するため、マットを施してもよい。

【0043】本発明による湿し水不要感光性平版印刷版は透明原画を通して露光した後、画像部(ポジ型のときは未露光部、ネガ型のときは露光部)の感光性樹脂層の一部あるいは全部を溶解あるいは膨潤しうる現像液、あ

るいはシリコーンゴム層を膨潤しうる現像液で現像される。この場合、画像部の感光性樹脂層及びその上のシリコーンゴム層が除去される場合と画像部のシリコーンゴム層のみが除去される場合があり、これは現像液の強さによって制御することができる。

【0044】本発明において用いられる現像液としては、湿し水不要感光性平版印刷版の現像液として公知のものが使用できる。例えば、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン、“アイソパー-E, H, G”(エッソ化学(株)製脂肪族炭化水素類の商品名)あるいはガソリン、灯油など)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレンなど)、あるいはハロゲン化炭化水素(トリクレンなど)に下記の極性溶媒を添加したもののや極性溶媒そのものが好適である。

- ・アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、カルビトールモノエチルエーテル、カルビトールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール)

- ・ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)

- ・エステル類(酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート)

- ・その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート)

また、上記有機溶剤系現像液に水を添加したり、上記有機溶剤を界面活性剤等を用いて水に可溶化したものや、更にその上にアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウム等を添加したものや、場合によっては単に水道水やアルカリ水を現像液として使用することが出来る。

【0045】このようにして現像された水なし平版は、本発明の染色液で処理して画像部が染色される。更に、染色液により染色された刷版は、次いで水洗し、その後乾燥することが好ましく、これにより版面のべと付きを抑えることができ、刷版の取扱性を向上させることができる。

【0046】まこ、このように処理された刷版を積み重ねて保管する場合には、版面を保護する為に合紙を挿入し挟んでおくことが好ましい。以上のような現像処理と染色処理、又はそれに続く水洗、乾燥処理は、自動処理

機で行うことが好ましい。このような自動処理機の好ましいものは、特開平2-220061号公報に記載されているものが挙げられる。

【0047】以下実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1及び2、比較例1及び2

ポジ型水なし平版TAP（東レ（株）製）にポジフィルム（全面50%網点画像）を密着させ、米国アヌーク社*（染色液）

実施例1 下記組成の染色液

Sualtomo Brilliant Blue 5G（住友三國化学工業（株）製）

0.4重量部

こはく酸

0.4重量部

n-プロパノール

20重量部

ノイゲンHC（第一工業製薬（株）製 ポリオ

0.4重量部

キシエチレンアルキルエーテル

型ノニオン界面活性材）

KS-502（信越化学工業（株）製 消泡剤）

0.002重量部

水

80重量部

実施例2 下記組成の染色液

Kayanol Cyanine 6B（日本化薬（株）製）

0.4重量部

こはく酸1ナトリウム塩

0.2重量部

こはく酸2ナトリウム塩

0.2重量部

カルピトール

30重量部

KS-502（信越化学工業（株）製 消泡剤）

0.002重量部

水

70重量部

比較例1 水なし平版用染色液PA-1（東レ（株）製）

比較例2 水なし平版用染色液PA-2（東レ（株）製）

表1 画像面積率の測定結果

	画像面積率 (直後)	画像面積率 (3日後)	画像面積率 (1週間後)
実施例1	49%	49%	50%
実施例2	50%	50%	50%
比較例1	51%	58%	63%
比較例2	50%	60%	65%

実施例3及び4、比較例3～5

通常の方法で脱脂し、ケイ酸ソーダ水溶液で処理したス
ムースアルミニウム板をアミノプロピルトリメトキ
シシラン0.1%水溶液で10秒間処理し、140℃で1※

※分間乾燥した。このアルミニウム板上に下記処方のチタ
ンホワイト分散液を塗布し、乾燥重量で4.0g/m²のプ
ライマー層を設けた。

チタンホワイト分散液

パラブレンP26SRNAT（日本ポリウレタン（株）製）

10重量部

タイベークR-782（石原産業（株）製）

1重量部

ジメチルエチルケトン

60重量部

ジメチルスルホキシド

20重量部

上記プライマー層を塗設したアルミニウム板上に、下記
の光重合性感光性組成物を乾燥重量で2.0g/m²塗布し

て感光層を設けた。

感光性組成物

19

20

アジピン酸とエチレングリコール及び1, 4-ブタンジオールとのポリエステルジオール並びにイソホロンジイソシアネートよりなるポリウレタン

2重量部

メタクリル酸グリシジルとキシリレンジアミンとの4モル/1モル付加反応物

0.45重量部

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{COCH}=\text{CH}_2$$

0.45重量部

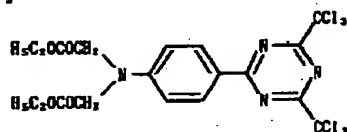
次式の化合物

0.1重量部

【0048】

*【0049】

【化15】



10

*

ディフェンサーMCF (フッ素系界面活性剤) (大日本インキ化学工業(株)製)

0.1重量部

ブロムフェノールブルー (pH指示薬)

0.01重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

45重量部

メチルエチルケトン

7重量部

次に、上記感光層上に下記のシリコーンゴム組成物を乾 20※コーンゴム硬化層を得た。
 燥重量で2.0g/㎡になるように塗布し、乾燥してシリ※

シリコーンゴム組成物

両末端に水酸基を有するジメチルポリシロキサン (分子量: 約70,000)

90重量部

メチルトリアセトキシシラン

3重量部

ジブチル錫ジオクタノエート

1重量部

アイソパーG (エッソ化学社製)

1重量部

上記のようにして得られたシリコーンゴム層の表面に厚さ9μmの片面マット化OPP (二軸延伸ポリプロピレン) フィルムをラミネートし、水なし平版を得た。この様にして得られた水なし平版に、ポジフィルム (全面50%網点画像) を密着させ、米国ヌアーク社製真空ブリ★

★ンターFT26Vで30秒間露光した。露光後カバールムを取り除き、水なし平版用自動現像機TWL860K (東レ(株)製) の前処理浴と現像浴に下記組成の現像液を仕込んだ。

現像液組成

カルピトール

20重量部

水

80重量部

さらに、染色浴には下記染色液を仕込んで製版した。さらにこの印刷版を刷版画像面積読取り計DEMIA640 (大日本印刷(株)製) を用いて製版直後と3日後お

よび1週間後に画像面積率を測定したところ、表2の結果を得た。

実施例3 下記組成の染色液

Acid Brilliant Blue AF [中外化成(株)製]

0.4重量部

L-アスコルビン酸

0.4重量部

カルピトール

30重量部

水

70重量部

実施例4 下記組成の染色液

Acid Brilliant Milling Green B [保土ヶ谷化学工業(株)製]

0.4重量部

こはく酸

0.4重量部

水

100重量部

比較例3 下記組成の染色液

Alzen Crystal Violet Powder, ex. pure [保土ヶ谷化学工業(株)製]

21

22

) (C.I. Basic Violet 3)

0.1 重量部

ニューコールB4SN (60%水溶液) (日本乳化剤製)

0.4 重量部

カルピトール

1.5 重量部

水

8.5 重量部

比較例4 下記組成の染色液

Miketon Fast Red R (三井東圧化学(株)製) (C.I. Disperse Red 17)

0.4 重量部

カルピトール

2.0 重量部

水

8.0 重量部

比較例5 下記組成の染色液

Aizen Acid Floxine PB (保土ヶ谷化学工業(株)製) (C.I. Acid Red 92)

0.4 重量部

こはく酸

0.4 重量部

カルピトール

2.0 重量部

水

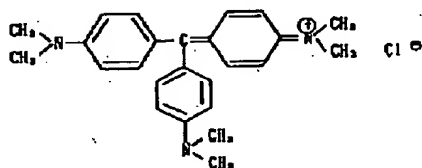
8.0 重量部

【0050】

【0051】

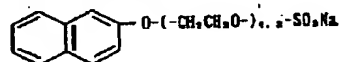
【化16】

(C.I. Basic Violet 3)



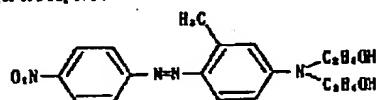
20

(ニューコールB4SN)

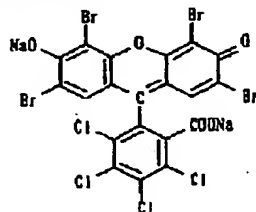


30

(C.I. Disperse Red 17)



(C.I. Acid Red 92)



40

表2 画像面積率の測定結果

画像面積率 (直後)	画像面積率 (3日後)	画像面積率 (1週間後)
---------------	----------------	-----------------

23

24

実施例3	50%	50%	50%
実施例4	49%	50%	50%
比較例3	51%	59%	65%
比較例4	55%	65%	78%
比較例5	54%	66%	75%

実施例5、比較例6

通常の方法で脱脂したスモースアルミニウム板上に、乾燥重量で8.0g/m²となるように下記のプライマー層用*

*の組成物を塗布し、120℃で3分間加熱し、乾燥硬化させた。

プライマー層用組成物の調製

水	450重量部
無水炭酸ナトリウム	2.6重量部

からなる溶液を70℃に加熱、攪拌しながら下記のカゼイン粉末を添加し、溶解した。

※
乳酸カゼイン（ニュージーランド産 Murray Coulburn Cooperative Co.Ltd.製） 50重量部

次に、このカゼイン水溶液中に以下の成分を配合してプライマー層用組成物とした。

Nipol LX110(日本ゼオン(株)製SBRラテックス固形分40.5%Tg=-60℃) 50重量部
(固形分換算)

キノリンイエロー-WS(中外化成(株)製黄色染料) 0.5重量部

ニッコールOTP-100S(ニッコールケミカルズ製アニオン界面活性剤) 1.2重量部

CH₂=CHSO₂CH₂CH(OH)CH₂SO₂CH=CH₂ 3重量部

水 100重量部

次に、該プライマー層上に、以下の成分からなる感光層用組成物を乾燥重量で3.0g/m²となるように塗布し1★

感光層用組成物

アリルメタクリレートとメタクリル酸ナトリウム塩との共重合体(メタクリル酸ナトリウム塩含量15モル%) 100重量部

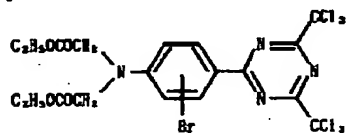
エポキシアクリレート系モノマー [HOCH-(CH₂OCH₂CHOCH₂OCOCH=CH₂)₂] 30重量部

下式の化合物 10重量部

【0053】

☆【0054】

【化17】



★40

ディフェンサーMCF323(大日本インキ化学工業(株)製) 1重量部

メチルエチルケトン 350重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 330重量部

得られた感光層上に、下記組成のシリコンゴム層用のシリコンゴム硬化層を得た。

組成物を乾燥重量で2.0g/m²となるように塗布し、シ

【0055】

両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサン(分子量約35,000)

100重量部

両末端にトリメチルシリル基を有するメチルヒドロジエンポリシロキサン(分子量約2,500)

3重量部

オレフィン-塩化白金酸触媒(10%トルエン溶液)

2重量部

25

アイソパーG (エッソ化学社製)

上記のようにして得られたシリコーンゴム層の表面に、厚さ9 μ mの片面マット化OPP (ニパ延伸ポリプロピレン) フィルムをラミネートし、水なし平版を得た。この様にして得られた水なし平版に、ポジフィルム (全面50%網点画像) を密着させ、米国ヌアーク社製真空ブ*

現像液組成

ベンジルアルコール
ニューコールB4SN
トリエタノールアミン
水

26

1800重量部

*リンターFT26Vで30秒間露光した。露光後カバーフィルムを取り除き、水なし平版用自動現像機TWL860K (東レ (株) 製) の前処理浴と現像浴に下記組成の現像液を仕込んだ。

8重量部

9重量部

1重量部

82重量部

さらに、染色浴には下記染色液を仕込んで製版した。さらにこの印刷版を刷版画像面積計計DEMLA640 (大日本印刷 (株) 製) を用いて製版直後と3日後お※

※よび1週間後に画像面積率を測定したところ、表3の結果を得た。

実施例5 下記組成の染色液

Chuganol Blue 6B (中外化成 (株) 製) 0.4重量部
Algen Crystal Violet Powder, ex. pure (保土ヶ谷化学工業 (株) 製)
) (C.I. Basic Violet 3) 0.1重量部
カルピトール 30重量部
水 70重量部

比較例6 比較例3と同じ染色液

表3 画像面積率の測定結果

	画像面積率 (直後)	画像面積率 (3日後)	画像面積率 (1週間後)
実施例5	50%	53%	55%
比較例6	52%	65%	73%

【0056】

【発明の効果】現像後もしくは現像中に画線部を染色し

30 た際、数日間の経時によっても非画線部への染料の滲み込みが少なく換版性にすぐれている。